ÜBER DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES GEHALTES VON PARAFFIN- UND NAPHTHENKOHLENWASSERSTOFFEN IN BENZINEN.

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich - Wilhelms - Universität zu Berlin.

von

F r a n z G o l e m b i e w s k i

aus Horst.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 1937

Tag der Promotion: 10. November 1937.

Druck Studentenwerk Charlottenburg 1937

ÜBER DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES GEHALTES VON PARAFFIN- UND NAPHTHENKOHLENWASSERSTOFFEN IN BENZINEN.

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich - Wilhelms - Universität zu Berlin.

von

F r a n z G o l e m b i e w s k i

aus Horst.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 1937

Tag der Promotion: 10. November 1937

Druck Studentenwerk Charlottenburg 1937

Referenten: Prof. Dr. Tiede

Prof. Dr. Günther.

Meinen Eltern!

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsangabe:

Seite

I. Die Zusammensetzung von Benzinen ..... 1 - 2

II. Die bisher bekannten Arbeitsweisen zur Bestimmung der gesättigten Kohlenwasserstoffklassen.....

a. Chemische Methoden ..... 2 - 4

b. Physikalische Methoden ..... 4 - 8

III. Überprüfung der heute in der Praxis verwendeten Bestimmungsweise,

der Anilinpunktsmethode ..... 9 - 15

IV. Entwicklung einer neuen Arbeitsweise zur Ermittlung des Gehaltes von Benzinen an gesättigten Kohlenwasserstoffen.

a. Verwendbarkeit der Dichte ..... 15 - 20

b. Verwendbarkeit des Brechungsindex ..... 21 - 23

c. Verwendbarkeit der spezifischen Refraktion ..... 23 - 32

V. Zusammenfassung 33

Fachschriftenverzeichnis 34

I.

Die Zusammensetzung von Benzinen.

Neben geringen Mengen von Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen bestehen Benzine aus Kohlenwasserstoffen aller Klassen. Man unterscheidet im wesentlichen vier Kohlenwasserstoffklassen:

Paraffin- oder Grenzkohlenwasserstoffe wie Hexan, Heptan usw. von der Formel

$$C_nH_{2n+2}\ ,$$

ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Olefine und Diolefine von der Zusammensetzung

$$C_nH_{2n} \quad \text{bzw.} \quad C_nH_{2n-2}\ ,$$

gesättigte Kohlenwasserstoffe der Naphthenreihe, auch Cycloparaffine genannt, z.B. Cyclopentan und Cyclohexan von der Formel

$$C_nH_{2n}$$

und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol und seine Homologen von der Zusammensetzung

$$C_nH_{2n-6}\ .$$

Der Gehalt an den einzelnen Kohlenwasserstoffklassen ist bei verschiedenen Benzinen nicht gleich, er wechselt vielmehr je nach der Herkunft ausserordentlich. So haben pennsylvanische Benzine in erster Linie paraffinischen, russische naphthenischen und Sumatra-Benzine aromatischen Charakter.

Neben dem rein wissenschaftlichen Interesse besitzt die chemische Zusammensetzung für die praktische Verwendung der Benzine im Motor grosse Bedeutung. Während aromatische Benzine grosse Klopffestigkeit aufweisen und deshalb für den motorischen Betrieb besonders geeignet sind, verursachen die n-Paraffinkohlenwasserstoffe das gefürchtete Klopfen. Auch die Lagerbestandigkeit der Benzine hängt im wesentlichen mit ihrem chemischen Aufbau zusammen. Man hat sich deshalb seit

langem mit der Erforschung der Struktur der im Benzin enthaltenen Kohlenwasserstoffe befasst. Die älteren Arbeitsweisen zur Bestimmung des Gehaltes von Benzinen an den einzelnen Kohlenwasserstoffklassen fussen auf ihrer unterschiedlichen chemischen Reaktionsfähigkeit. Es gelingt so, den Anteil der Aromaten und Ungesättigten im Kraftstoff durch Umsetzung z.B mit Schwefelsäure mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Grössere Schwierigkeiten bereitet dagegen die Bestimmung von Naphthen- und Paraffinkohlenwasserstoffen.

Im folgenden sollen deshalb die bereits bestehenden Methoden einer Prüfung unterzogen und darüber hinaus die Verwendbarkeit bestimmter physikalischer Eigenschaften für die Ermittlung des Paraffin- und Naphthengehaltes von Benzinen geprüft werden.

II.

Die bisher bekannten Arbeitsweisen zur Bestimmung der gesättigten Kohlenwasserstoffklassen.

a. Chemische Methoden.

Die Bestimmung des Gehaltes von Benzinen an Parffin- und Naphthenkohlenwasserstoffen kann sowohl auf Grund ihrer unterschiedlichen chemischen Reaktionsfähigkeit als auch mittels ihrer verschiedenen physikalischen Eigenschaften erfolgen. Der erste Weg bietet deshalb wenig Aussicht auf Erfolg, weil beide Kohlenwasserstoffklassen eine relativ geringe und kaum verschiedene Reaktionsfähigkeit besitzen. Trotzdem hat man versucht, die Bestimmung dieser Kohlenwasserstoffklassen durch Umsetzung des von Aromaten und Ungesättigten befreiten Benzins mit sehr starken Reagenzien, wie rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, vorzunehmen. Bei einer solchen Behandlung sollen nur die Napthene angegriffen werd

Die Bestimmung wird so vorgenommen, dass man das von Aromaten und Ungesättigten befreite Naphthen-Paraffingemisch bei 60 - 80° etwa 8 Stunden bei aufgesetztem Rückflusskühler mit der rauchenden Säure schüttelt. Bei dieser energischen Behandlung lässt es sich nicht vermeiden, dass auch die Paraffine, vor allem die Isoparaffine, mit angegriffen werden. Man erreicht also eine nur ungenügende Trennung der Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffe, sodass eine quantitative Bestimmung der gesättigten Kohlenwasserstoffklassen auf diesem Wege nicht möglich ist.

Nach Z e l i n s k y [1] kann man Cycloparaffine am Platinkontakt bei etwa 300° zu aromatischen Kohlenwasserstoffen dehydrieren. Die erhaltenen Aromaten werden mit Schwefelsäure ausgewaschen; das Restkohlenwasserstoffgemisch enthält nur Paraffine. Selbst bei Anwendung sehr aktiver Katalysatoren müssen die Kohlenwasserstoffe mehrmals durch das Reaktionsrohr geleitet werden, wobei Verluste nicht zu vermeiden sind. Ausserdem werden nur Cyclohexane quantitativ dehydriert, während alle übrigen Naphthene (5- oder 7-Ring-Naphthene) nicht voll erfasst werden.

T a u s z und P e t e r [2] schlagen einen anderen Weg ein. Sie behandeln ein Gemisch von Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffen mit Bakterien. Dabei benutzen sie drei Bakterienarten, die sie aus Gartenerde isolieren:

bacterium aliphaticum,
bacterium aliphaticum liquefaciens,
Paraffinbakterien (besonders für hochsiedende Paraffine).

Diese Bakterien vermögen nur Paraffinkohlenwasserstoffe zu vertilgen, sodass den Gemischen aus Paraffinen und Naphthenen nur die ersteren entzogen werden.

T a u s z und P e t e r gelangten zu guten quantitativen Ergebnissen. Wegen der langen Dauer der Versuche (6-8 Wochen) und wegen der Unmöglichkeit, ausreichende Substanz-

mengen für eine quantitative Analyse umzusetzen, ist die Methode praktisch nicht durchführbar.

b. Physikalische Methoden.

Besser als die verschiedene Reaktionsneigung der gesättigten Kohlenwasserstoffe lassen sich die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften zu ihrer quantitativen Bestimmung verwenden. Die physikalischen Methoden beruhen auf der Tatsache dass sich die physikalischen Daten der Kohlenwasserstoffe in Gemischen addieren. Eine einfache Bestimmungsweise in dieser Richtung wurde von T i z a r d und M a r s h a l l [3] gefunden: die Anilinpunktsmethode. Diese Methode hat sich als einzige in die Praxis eingeführt, obgleich ihr infolge Verwendung empirischer Grundlagen grosse Mängel anhaften, wie wiederholt bewiesen wurde und wie in vorliegender Arbeit auch zum Ausdruck kommt. Die Bestimmungsweise beruht auf dem Auftreten einer Mischungslücke in Mischungen von Anilin mit Naphthen-, Paraffin- und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Bringt man Anilin mit einem der Kohlenwasserstoffe zusammen, so mischen sie sich erst oberhalb einer bestimmten Temperatur. Mit steigendem Prozentgehalt an Kohlenwasserstoffen nähert sich die Mischungstemperatur einem Höchstwert, der kritischen Lösungstemperatur. Setzt man umgekehrt zu dem Kohlenwasserstoff steigende Mengen Anilin zu, so ergibt sich das gleiche Bild. Man erhält so ein der Abb.1 ähnliches Kurvenbild.

Die Mischungslücken der Kohlenwasserstoffe mit Anilin unterscheiden sich in erster Linie durch die Lage der Scheiteltemperatur S (vgl. Abb.1), der sogenannten kritischen Lösungstemperatur. Da sich diese in Mischungen additiv verhält, kann man sie zur Ermittlung des Gehaltes einzelner Kohlenwasserstoffklassen in Benzinen heranziehen. Man bestimmt die kritische Lösungstemperatur, indem man 5 ccm Kohlenwasserstoffgemisch mit steigenden Mengen Anilin versetzt (3; 3,5; 4; 4.5; 5 ccm) und die höchste Mischungstemperatur feststellt. Sie liegt für Paraffine bei etwa 70°, für Naphthene zwischen 30 und 50°. Im allgemeinen bestimmt man nicht die kritische Lösu

temperatur, sondern den Anilinpunkt (in später verwendeten Formeln abgekürzt: A.P.), d.h. die Temperatur, bei der sich gleiche Mengen Anilin und Kohlenwasserstoffe gerade entmischen. Für die Ausführung braucht man ein Becherglas von ungefähr 200 ccm Inhalt, das als Wasserbad dient. Darin befindet sich ein 3-4 cm weites Reagenzglas, in das mit Hilfe eines durchbohrten Korkes ein etwa 15 mm weites Reagenzglas zur Aufnahme der Mischung eingesetzt ist. Zur Temperaturmessung wird ein in 1/100 Grad geteiltes Thermometer verwendet. Mit einem kleinen Rührer wird die Flüssigkeit dauernd durchmischt.

Vor jeder Bestimmung der gesättigten Kohlenwasserstoffe müssen die ungesättigten und aromatischen Anteile des Benzins entfernt werden. Dies geschieht durch Schütteln von 1 Vol. Teil Benzin mit 3 Vol.Teilen 98,33 %iger Schwefelsäure (Schwefelsäure kritischer Konzentration" nach D a n a i l a , J o n e s c u und V e r o n a [4]). Nach 45 Minuten ist die Reaktion beendet; die Schwefelsäure wird abgelassen. Man wäscht die Kohlenwasserstoffe bis zur neutralen Reaktion mit Natronlauge, dann mit Wasser und trocknet längere Zeit über Calciumchlorid. Destilliert wird das Gemisch nicht mehr, weil das bei der praktischen Ausführung der Anilinpunktsbestimmung nicht üblich ist. Enthält der Kraftstoff mehr als 5% ungesättigte Bestandteile, wie es bei Spaltbenzinen fast regelmässig der Fall ist, so müssen diese Verbindungen vor der Schwefelsäurebehandlung mit Quecksilberacetat entfernt werden, da sonst Polymerisationsverbindungen entstehen, die die weiteren Messungen stören. Danaila und Mitarbeiter erhielten nach dieser Methode gute Werte. Absolut einwandfrei ist auch diese Arbeitsweise nicht. Da sie jedoch von den zur Zeit bestehenden Methoden die genaueste zu sein scheint, wurde ihr der Vorzug gegeben.

Das Anilin muss jedesmal frisch destilliert werden und darf nur wenig gelblich gefärbt sein. Sämtliche Gefässe,

Pipetten usw. müssen sorgfältig, am besten mit Alkohol, getrocknet werden, da sich der Anilinpunkt in Gegenwart von geringen Wassermengen stark ändert. Nach Angaben von O r m a d y und C r a v e n [5] erhöht 1% Wasser den Anilinpunkt von n-Heptan um 6,2°; der Anilinpunkt von Cyclohexan wird um 5,6 erhöht. Diese Zahlen zeigen deutlich, welchen Fehler geringe Wassermengen verursachen können. Zur Nachprüfung des Anilins auf Reinheit eignet sich der Schmelzpunkt sehr gut, der bei - 6,2° liegt. Allzugrosse Genauigkeit beim Abmessen des Anilins sowie des Benzins ist deshalb nicht erforderlich, weil geringe Volumenabweichungen keinen wesentlichen Einfluss auf den Anilinpunkt ausüben, wie folgendes Beispiel zeigt:

Benzinfraktion 120 - 130°

	Anilinpunkt
5 ccm Anilin + 5 ccm Benzin	60,63°
5 " " + 5,8 " "	60,61°
5 " " + 4,5 " "	60,62°

Der Grund für diese Unempfindlichkeit gegenüber Änderungen in der prozentualen Zusammensetzung ist darin zu suchen, das das Zustandsdiagramm Anilin-Benzin in der Gegend der kritis Lösungstemperatur fast parallel der Ordinate der Gewichtspro zente läuft, etwa wie in Abb.1.

Die praktische Ausführung des Anilinpunktes wird wie folgt vorgenommen:

5 ccm aromatenfreies Benzin werden mit 5 ccm Anilin in das i nerste Rohr pipettiert (vgl. S.8) und unter dauerndem Rühren langsam erwärmt, bis die Flüssigkeit plötzlich klar wird. Al Anilinpunkt wird aber nicht der Mischungs-, sondern der E r m i s c h u n g s p u n k t angegeben. Man kühlt deshalb durch Zugabe von Eiswasser zum Thermostatwasser wieder ab (1/ Grad je Minute), bis sich die Flüssigkeit trübt. Als Anilinpunkt gibt man die Temperatur an, bei der die Thermometerkugel unsichtbar wird. Zur Nachprüfung des Wertes kann man nochmals erhitzen und abkühlen. Beliebig oft darf das Verfa

ren allerdings nicht wiederholt werden, weil der Anilinpunkt von Wiederholung zu Wiederholung ansteigt. Die Zunahme betrug z.B. für die Mischungen der Benzinfraktion 110 -120° mit Methylcyclohexan auf Tafel 6 0,05° bei jeder Wiederholung. Hat man es mit sehr niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen zu tun, bei denen die Gefahr besteht, dass sie während der Bestimmung verdampfen, so muss der Anilinpunkt im Einschlussrohr durchgeführt werden. Hierzu pipettiert man die beiden Flüssigkeiten in ein gewöhnliches Reagenzglas, das zugeschmolzen wird. Die so hergestellte Ampulle wird an zwei Schnüren in ein Wasserbad gehängt und unter dauerndem Schütteln erwärmt.

Für die Berechnung des Prozentgehaltes wurden verschiedene Gleichungen aufgestellt. Handelt es sich um künstliche Mischungen, bei denen die Anlinpunkte der beiden Komponenten bekannt sind, so lässt sich folgende Formel verwenden, die z.B. auch von S c h a a r s c h m i d t [6] angegeben wird:

1.

$$\% \text{ Naphthen} = \frac{(\text{A.P.Paraffin} - \text{A.P.gemess.}) \cdot 100}{\text{A.P.Paraffin} - \text{A.P.Naphthen}}$$

Liegen Gemische unbekannter Komponenten vor, so kann man die von R i e s e n f e l d und B a n d t e [7] angegebene Formel benutzen, die auch Eingang in die Praxis gefunden hat:

2.

$$\% \text{ Naphthen} = \frac{(70 - \text{A.P. gemess.}) \cdot 100}{30}$$

Der Anilinpunkt der Parffine wird dabei konstant mit 70° angenommen, der der Naphthene mit 40°. In Wirklichkeit steigt der Anilinpunkt der Kohlenwasserstoffe mit dem Siedepunkt, bei Paraffinen z.B. von 69° bei Hexan auf 72° bei Oktan. Noch grösser ist die Zunahme des Anilinpunktes bei Naphthenen. So beträgt der Anilinpunkt des Cyclohexans 30°, der des Dimethylcyclohexans 48°.

Bei Verwendung der Gleichung von R i e s e n f e l d und B a n d t e lassen sich somit quantitative Ergebnisse nicht erreichen.

Bessere Analysenwerte erhält man mit der Anilinpunktsmethode, wenn man die Siedepunktsabhängigkeit des Anilinpunktes von Kohlenwasserstoffen berücksichtigt. S a c h a n e n und W i r a b i a n z [8] benutzen zur Errechnung der Naphthen- bzw. Paraffingehalte die in Zahlentafel 2 aufgeführten Anilinpunkte:

Zahlentafel 2.

Anilinpunkte nach Sachanen und Wirabianz

Siedegrenzen	Paraffine
60 - 95°	70°
95 -122°	70,3°
122 -150°	73,2°
150 -200°	78,6°

Aus den Differenzen der Paraffin- und Naphthenanilinpunkte für die einzelnen Siedegrenzen berechneten die genannten Forscher einen Koeffizienten K, der den Prozentsatz Naphthen angibt, der eine Anilinpunktserniedrigung der Paraffine um 1° hervorruft (s. Zahlentafel 3):

Zahlentafel 3.

Siedegrenzen	Koeffizient
60 - 95°	2,5
95 - 122°	3,3
122 - 150°	5
150 - 200°	5

III.

Überprüfung der heute in der Praxis verwendeten Bestimmungsweise der Anilinpunktsmethode.

Die Untersuchung der Verwendbarkeit der Anilinpunktsmethode zur quantitativen Bestimmung von Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffgehalten wurde zunächst an einer Mischungsreihe aus reinen Kohlenwasserstoffen vorgenommen. Die Errechnung der Anteile der Naphthenkohlenwasserstoffe am Gemisch geschah nach Gleichung 1.

Zahlentafel 4.

Bezeichnung	A.P.	Naphthengehalt in %	Naphthengehalt aus dem A.P. errechn. in %	Differenz
Heptan	69,22	-	-	-
Cyclohexan	29,60	100	100	-
I	52,43	44,8	42,4	+ 2,4
II	44,60	63,4	62,1	+ 1,3
III	38,52	77,7	77,5	+ 0,2
Heptan	69,22	-	-	-
Methylcyclohexan	39,83	100	100	-
Ia	46,02	81,2	78,9	+ 2,3
IIa	49,40	70,5	67,4	+ 3,1
IIIa	54,28	54,1	50,8	+ 3,3

Die in Zahlentafel 3 niedergelegten Ergebnisse der Messungen erhärten die bereits von S c h a a r s c h m i d t und M i t a r b e i t e r n gemachte Feststellung, dass die Anilinpunktsmethode bei der Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen mit bekannten Komponenten brauchbare Werte liefert.

Zur weiteren Überprüfung der Brauchbarkeit der Anilinpunktsmethode für die Kohlenwasserstoffanalyse von Benzinen wurden Mischungsreihen mehrerer, von Ungesättigten und Aromaten befreiter Benzine mit reinen Naphthen-Kohlenwasserstoffen angesetzt.

Folgende Mischungsreihen wurden hergestellt:

Fliegerbenzin - Cyclohexan,
Normalbenzin - Cyclohexan,
Benzinfraktion (110 - 120°) - Methylcyclohexan,
Benzinfraktion (120 - 130°) - Dimethylcyclohexan.

Mit Ausnahme des synthetischen n-Heptans, das vollkommen rein war, wurden sämtliche für die Mischungen verwendeten Stoffe einer Reinigung unterworfen. "Cyclohexan reinst" ergab beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure noch eine Gelbfärbung, ein Beweis für das Vorhandensein aromatischer Kohlenwasserstoffe. Es wurde deshalb einer Raffination mit 98,33%iger H_2SO_4 unterzogen. Anschliessend erfolgte eine fraktionierte Destillation. Methyl- und Dimethylcyclohexan wurden in gleicher Weise gereinigt. Nachstehende Zahlentafel zeigt die Änderung der Werte:

Zahlentafel 5.

	$d_4^{20°}$		$n_D^{20°}$	
	vor Raffination	nach Raffination	vor Raffination	nach Raffination
Cyclohexan	0,7803	0,7786	1,4276	1,4268
Methylcyclohexan	0,7708	0,7689	1,4262	1,4232
Dimethylcyclohexan	0,7769	0,7740	1,4277	1,4267

Das für die Mischung 2 benutzte Normalbenzin war das Produk
der Firma Kahlbaum, das nach bestimmten Normen hergestellt
wird. Es enthält nur Naphthene und Paraffine. Seine Siede-
grenzen liegen zwischen 60 und 95°. Es wurde gleichfalls mi
Schwefelsäure raffiniert, zeigte aber keine wesentliche Änd

rung seiner physikalischen Konstanten.

Der Naphthengehalt der für die Mischungen verwendeten Benzine wurde nach der Anilinpunktsmethode bestimmt. Der dabei gefundene Anteil der Naphthene am Benzin wurde bei der Errechnung des Naphthengehaltes der Mischungen in folgender Weise in Rechnung gesetzt:

3.

$$\% \text{ Naphthen} = \frac{a \cdot b}{100} + c$$

a = % Naphthen des Benzins
b = % Benzin in der Mischung
c = % zugesetztes Naphthen.

Die Berechnung der Naphthengehalte der Mischungen aus den für sie gemessenen Anilinpunkten erfolgte nach der Rechnungsweise von S a c h a n e n und W i r a b i a n z (Zahlentafel 3 S.13). Die dabei verwendeten Koeffizienten sind in der Zahlentafel 6 S.18 aufgeführt, in der auch die Ergebnisse der Messungen und Rechnungen mitgetielt sind.

Ein Vergleich des tatsächlichen Naphthengehaltes der Mischungen mit dem nach der Anilinpunktsmethode gefundenen ergibt, dass in manchen Fällen die Anilinpunktsmethode eine für die Praxis ausreichende Genauigkeit besitzt. In anderen Fällen (z.B. Mischung 4) ist der auftretende Fehler so gross, dass die erhaltenen Werte als unbrauchbar zu bezeichnen sind. Bei den Untersuchungen von S c h a a r s c h m i d t und M i t a r b e i t e r n an Mischungen mit bekannten Komponenten beträgt der maximale Fehler 6,7 %. Schaarschmidt kommt auf Grund seiner Ergebnisse zu dem Urteil, dass der Anilinpunkt für Untersuchungen an sich bekannter Gemische gut brauchbar ist, bei unbekannten Gemischen aus zahlreichen Komponenten aber nur rohe Annäherungswerte geben kann. Es mag auffallen, dass die Anilinpunktsmethode im Durchschnitt doch recht gute Werte liefert.

Zahlentafel 6.

Bezeichnung	A.P.	zugesetzt. Naph. in %	tatsächl. Naphthengehalt in %	Naph. geh. aus d. A.P. in %	Diff.	Bemerkungen
Fliegerbenzin	50,60	-	-	49,3	-	A.P. Paraff.= 70,3°
Cyclohexan	29,80	-	100	100	-	Koeff.= 2,5
A	41,71	40,1	69,6	71,5	- 1,9	
B	37,59	59,5	79,4	81,8	- 2,4	
C	34,60	73,8	86,7	89,3	- 2,4	
Normalbenzin	58,10	-	-	29,8	-	A.P. Paraff.= 70,0°
Cyclohexan	29,80	-	100	100	-	Koeff.= 2,5
A_1	52,10	17,8	42,3	44,8	- 2,5	
B_1	45,95	40,0	57,8	60,1	- 2,3	
C_1	38,40	62,7	73,8	79,0	- 5,2	
D_1	34,00	81,9	87,3	90,0	- 2,7	
Benzinfraktion 110-120°	59,17	-	-	36,7	-	A.P. Paraff.= 70,3°
Methylcyclohexan	39,83	-	100	100	-	Koeff.= 3,3
a	52,29	38,1	60,8	59,4	+ 1,4	
b	48,71	57,1	72,9	71,3	+ 1,6	
c	44,90	76,2	85,0	83,8	+ 1,2	
Benzinfraktion 120-130°	60,63	-	-	62,9	-	A.P. Paraff.= 73,2°
Dimethylcyclohexan	48,09	-	100	100	-	Koeff.= 5
a_1	57,72	23,9	71,7	77,4	- 5,7	
b_1	55,62	40,1	77,8	87,9	-10,1	
c_1	54,00	52,7	82,4	96,0	-13,6	
d_1	51,20	74,0	90,3	110,0	-19,7	

Das liegt hauptsächlich daran, dass immer Koeffizienten benutzt wurden, die dem jeweils zugemischten Naphthen entsprachen. Der Grund für die Unzulänglichkeit der Anilinpunktsmethode ist vor allem in der Unsicherheit bei der Auswahl des richtigen Koeffizienten zu suchen. Das tritt dann besonders deutlich in Erscheinung, wenn z.B. eine Fraktion, die zwischen 95 und 122° siedet, prozentual mehr Anteile in der Nähe von 122° enthält. Man wird nach Zahlentafel 3 den Koeffizienten 3,3 verwenden, während in Wirklichkeit 4 oder 4,5 mehr angebracht wären.

Die Unsicherheit der Koeffizienten kommt auch darin zum Ausdruck, dass S a c h a n e n und W i r a b i a n z [9] neuerdings die früher angegebenen Koeffizienten änderten. Diese neuen Werte finden sich in Zahlentafel 7.

Zahlentafel 7.

Siedebereich	A.P. Paraffin	Koeffizient
60 - 95°	71°	3,0
95 - 122°	71°	3,8
122 - 155°	73°	4,4

Sie wurden ebenfalls zur Errechnung des Naphthengehaltes der Mischungen 1-4 herangezogen (s.Zahlentafel 8). Die bei Benutzung der alten Koeffizienten auftretenden Fehler vergrössern sich durch die Änderung der Koeffizienten beträchtlich. Eine Ausnahme bildet Mischung 4, für die die alten vorgeschriebenen Koeffizienten ganz offensichtlich falsch waren. Für die Mischungen 1-3 erscheinen die alten Werte am brauchbarsten; offenbar fanden aber S a c h a n e n und W i r a b i a n z mit den neuen Koeffizienten bessere Ergebnisse.

G r i f f i t h und H o l l i n g s [10] stellten fest, dass für Gasölfraktionen zur Errechnung des Naphthengehaltes der Koeffizient 2,5 der geeignetste wäre. Daraus ist zu ersehen, wie schwierig es ist, allgemeingültige Koeffizienten

Zahlentafel 8.

Bezeichnung	A.P.	Zuges. Naphth. in %	tatsächl. Naphth. Gehalt in %	Napht. Gehalt aus A.P. in %	Diff.	Bemerkunge
Fliegerbenzin	50,60	-	-	61,2	-	A.P. Paraf 71°
Cyclohexan	29,80	-	100	100	-	
A	41,71	40,1	76,7	87,9	- 11,2	Koeff
B	37,59	59,5	84,3	100,2	- 15,9	3,0
C	34,60	73,8	89,8	109,2	- 19,4	
Normalbenzin	58,10	-	38,7	38,7	-	A.P.
Cyclohexan	29,80	-	100	100	-	Paraf 71°
A_1	52,10	17,8	49,6	56,7	- 7,1	Koeff
B_1	45,95	40,0	63,2	75,2	- 12,0	3,0
C_1	38,40	62,7	77,1	97,8	- 20,7	
D_1	34,00	81,9	88,9	111,0	- 22,1	
Benzin-fraktion 110-120°	59,17	-	-	45,0	-	A.P. Paraf 71°
Methylcyclo-hexan	39,83	-	100	-	-	
a	52,29	38,1	65,9	71,1	- 5,2	Koefi
b	48,71	52,1	72,8	84,7	- 11,9	3,8
c	44,90	76,2	82,1	99,2	- 17,1	
Benzin-fraktion 120-130°	60,63	-	-	54,4	-	A.P. Para 73°
Dimethyl-cyclohexan	48,09	-	100	100	-	
a_1	57,72	23,8	65,3	67,2	- 1,9	Koef
b_1	55,60	40,1	72,7	76,5	- 3,8	4,4
c_1	54,00	52,7	78,4	83,6	- 5,2	
d_1	51,20	74,0	88,2	95,9	- 7,7	

aufzustellen.

Eine der Anilinpunktsmethode ähnliche Bestimmungsweise von Naphthen- und Paraffinkohlenwasserstoffen ist die Nitrobenzolpunktsbestimmung von E r s k i n [11]. Auch sie beruht auf dem Vorhandensein einer Mischungslücke; in diesem Fall von Nitrobenzol-Kohlenwasserstoffgemischen. Es treten dieselben Schwierigkeiten wie bei der A.P.-Methode auf. Da die Nitrobenzolpunkte der Paraffine beträchtlich auseinanderliegen, wird die Aufstellung feststehender Koeffizienten sehr erschwert

	Nitrobenzolpunkt
Pentan	24,5°
Hexan	14,8°
Heptan	11,5°

Die Methode hat sich nicht in die Praxis eingeführt; von einer Nachprüfung wurde deshalb abgesehen.

IV.

Entwicklung einer neuen Arbeitsweise zur Ermittlung des Gehaltes von Benzinen an gesättigten Kohlenwasserstoffen.

a. Verwendbarkeit der Dichte.

Es wurde nach einer neuen Methode gesucht, die die angeführten Mängel nicht besitzt. Der neuen Arbeitsweise liegt der Gedanke zu Grunde, dass die physikalischen Konstanten einer chemischen Verbindung wie Dichte, Brechungsindex usw. ein Ausdruck ihrer inneren Konstitution sind. Das äussert sich darin, dass Dichte und Brechungsindex jeder Kohlenstoffklasse in einer bestimmten Grössenordnung liegen.

Dichte und Brechungsindex sind schon oft auf ihre Brauchbarkeit zur Bestimmung des Anteils der einzelnen Kohlenwasserstoffe im Benzin untersucht worden. In den meisten Fäl-

len kamen die Forscher zu dem Ergebnis, dass diese beiden Konstanten unbrauchbar wären (siehe C a r p e n t e r [12]). Es fenlt aber auch nicht an positiven Stimmen, die Dichte und Brechungsindex in Verbindung mit anderen Kennzahlen wie 50% Siedepunkt (M i n t e r [13]), der Dielektrizitätskonstanten (S h u s e [14]) und anderen zur Beurteilung eines Kraftstoffes heranziehen wollen.

Trägt man die Dichten der gesättigten Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von ihrem Molgewicht auf, so erhält man für jede Kohlenwasserstoffklasse eine oder mehrere schwach gekrümmte Kurven (vgl.Abb.2). Die in Abb.3 eingetragenen Lichtwerte wurden dem L a n d o l t - B ö r n s t e i n entnommen. Die Dichten der Paraffine in Abhängigkeit vom Molgewicht aufgetragen, liegen praktisch auf einer schwach gekrümmten Kurve. Für die Naphthene ergibt sich eine verwickeltere Abhängigkeit insofern, als nur die Naphthene mit einer gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen im Ring auf je einer Kurve liegen (A,B,C). Ausserdem liegen die Dichten aller Naphthene ohne Seitenketten getrennt von den methylierten Naphthenen auf je einer Kurve (I und II). Insgesamt ergibt sich das in Abb.2 gezeigte Bild. Geht man von der Annahme aus, dass in Benzinen - wie es meist der Fall ist - nur Cyclohexane vorliegen, so vereinfacht sich die Dichte-Molgewichtsabhängigkeit der Naphthene wesentlich. Man erhält nur die Abhängigkeit der Cyclohexane und vermag so auf Grund der in Abb.3 dargestellten Dichte-Molgewichtsabhängigkeit der Paraffine und Naphthene Aussagen über den Naphthengehalt in Benzinen zu machen, wenn man die Dichte und das Molgewicht bestimmt hat.

Ebenso wie für die Anilinpunktsbestimmung müssen vor der Untersuchung mit Hilfe der Lichtemethode die ungesättigten und aromatischen Bestandteile aus dem Kraftstoff entfernt werden. Dies geschieht nach einer der oben angegebenen Methoden. Da die Messungen mit Rücksicht auf die leichte Verdampfbarkeit der im Benzin enthaltenen Kohlenwasserstoffe besondere Vorsichtsmassregeln erfordern, soll etwas ausführlicher auf die Messmethoden eingegangen werden.

Dichtemessungen.

Für die Dichtemessungen wurde ein geeichtes 10 ccm Pyknometer mit Thermometer und Verschlusshäubchen benutzt. Man kühlt das Kohlenwasserstoffgemisch auf + 10° ab, füllt es in das Pyknometer und setzt das Thermometer ein. Nun erwärmt man den Inhalt durch Einsetzen in ein Wasserbad von 20° langsam auf diese Temperatur, wobei man das aus der Kapillare austretende Benzin mit Filtrierpapier abtupft. Sobald das Thermometer 20° zeigt, wird das Verschlusshäubchen aufgesetzt und das Pyknometer sofort wieder in Eis gestellt, sodass die Flüssigkeit in der Kapillare zurückgeht. Hat sich das Ganze auf etwa 16° abgekühlt, so trocknet man ab und wägt so schnell wie möglich. Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperatur nicht über 20° steigt, weil sonst die Flüssigkeit in der Kapillare hochsteigt und durch den Schliff hindurch verdunstet. Eine Temperaturerhöhung von einem Grad hat eine Erniedrigung der Dichte um 0,0007 zur Folge. Für die Berechnung ist das Gewicht der im Pyknometer befindlichen Luft zu berücksichtigen, das 1,2 mg je ccm beträgt und vom Leergewicht des Pyknometers abgezogen werden muss. Bei sorgfältigem Arbeiten sind die Abweichungen mehrerer Messungen untereinander nicht grösser als 3 in der vierten Dezimalen.

Das Molekulargewicht.

Für die Bestimmung des Molekulargewichtes kommt wegen der einfachen Handhabung und mit Rücksicht auf die leichte Verdampfbarkeit der Benzine nur die Gefrierpunkterniedrigungsmethode im Beckmann-Apparat in Frage. Als Lösungsmittel wird reinstes Benzol benutzt. Grösste Schnelligkeit beim Wägen ist auch hier Voraussetzung, wenn gute Ergebnisse erzielt werden sollen.

Man kühlt etwa 20 g Benzol in dem vorher gewogenen Mischgefäss ab, bis es gerade beginnt auszukristallisieren,

lässt 100-300 mg des gleichfalls gekühlten Kraftstoffes hinzutropfen und wägt nochmals. Dann wird sofort das Beckmann-Thermometer eingesetzt und das Ganze in das Kältebad gebracht. Als Kühlmittel wird Eiswasser benutzt. Bei geschicktem Arbeiten lassen sich die Werte bis auf ± 1,5 Einheiten reproduzieren.

Die Molgewichte der Mischungen wurden nicht gemessen, sondern aus den Ausgangsstoffen errechnet, was nach der Mischungsregel erfolgte:

4.

$$M_x = \frac{M_a \cdot M_b \cdot 100}{\text{Gew. \% a} \cdot M_b + \text{Gew. \% b} \cdot M_a}$$

Hierbei ist M_x das Molgewicht der Mischung; a und b sind die beiden Komponenten mit den Molgewichten M_a und M_b.

Berechnung.

Die Berechnung des Gehaltes an Naphthenen im gesättigten Anteil des Kraftstoffes erfolgte nach folgender Formel:

5.

$$\text{\% Naphthen} = \frac{(d\ \text{Benzin} - d\ \text{Paraffin}) \cdot 100}{d\ \text{Naphthen} - d\ \text{Paraffin}}$$

Unter d Naphthen und d Paraffin sind die Dichten der Kohlenwasserstoffe zu verstehen, die man bei dem Molgewicht des entaromatisierten Benzins aus der Kurve in Abb. 4 abliest. Zur Errechnung der in Zahlentafel 9 aufgetragenen Naphthengehalte wurden die gemessenen Dichten der Ausgangsstoffe eingesetzt.

Zahlentafel 9.

Bezeichnung	Dichte	Zugesetzt. Naphthen in %	Naphthengehalt aus der Dichte in %	Differenz
Heptan	0,6836	-	-	-
Cyclohexan	0,7786	100,0	-	-
I	0,7216	39,9	40,0	- 0,1
II	0,7390	58,2	58,3	- 0,1
III	0,7535	73,5	73,6	- 0,1
Heptan	0,6836	-	-	-
Methylcyclohexan	0,7689	100,0	-	-
Ia	0,7514	79,5	79,5	0,0
IIa	0,7418	68,2	68,2	0,0
IIIa	0,7279	51,9	51,9	0,0

Vergleicht man die Ergebnisse (Tafel 9) mit den nach der Anilinpunktsmethode erhaltenen Naphthengehalten in Zahlentafel 4 (S.9), so wird man zu dem Schluss kommen, dass zur Bestimmung der gesättigten Kohlenwasserstoffklassen in Mischungen mit bekannten Komponenten die Methode der Dichtebestimmung der Anilinpunktsmethode vorzuziehen ist.

Die neue Arbeitsweise wurde nun auch an den Benzin-Naphthengemischen erprobt. Die Ergebnisse finden sich in Zahlentafel 10

Vergleicht man die Werte aus Zahlentafel 10 mit denen aus Tafel 6 (S.12), so zeigt sich, dass die Dichtemethode genau so brauchbare Werte wie die Anilinpunktsmethode liefert. Damit ist zwar eine neue Arbeitsweise aufgestellt, die aber gegenüber der bisher üblichen Anilinpunktsmethode kaum zuverlässigere Ergebnisse gewährleistet.

Zahlentafel 10.

Bezeichnung	Dichte	Mol-gew.	Zugesetzt. Napht. in %	Tatsächl. Naphth.-gehalt in %	Naphthengehalt a.d.Dichte errechn. in %	Differenz
Fliegerbenzin Siedekennziffer 110°	0,7241	97	-	-	49,2	-
Cyclohexan	0,7789	84	-	100	-	-
A	0,7457	92	39,4	69,2	72,8	- 3,6
B	0,7564	89	58,9	79,1	82,6	- 3,5
C	0,7639	87	72,6	86,1	88,5	- 2,4
Normalbenzin	0,6943	92	-	-	23,1	-
Cyclohexan	0,7789	84	-	100	-	-
A_1	0,7087	91	17,0	36,2	38,2	- 2,0
B_1	0,7258	89	37,2	51,7	54,7	- 3,0
C_1	0,7450	87	59,9	69,2	72,0	- 2,8
D_1	0,7617	85	79,7	84,4	86,3	- 1,9
Benzinfraktion 110-120°	0,7348	109	-	-	50,5	-
Methylcyclohexan	0,7689	98	-	100	-	-
a	0,7474	105	37,0	68,8	70,1	- 1,3
b	0,7538	103	55,7	78,1	78,6	- 0,5
c	0,7603	101	74,8	87,5	86,9	+ 0,6
Benzinfraktion 120-130°	0,7386	113	-	-	51,6	-
Dimethylcyclohexan	0,7740	112	-	100	-	-
a_1	0,7468	113	23,2	62,8	62,9	- 0,
b_1	0,7523	113	38,7	70,3	70,3	- 0,
c_1	0,7569	112	51,7	76,6	76,5	+ 0,
d_1	0,7641	112	72,0	86,5	86,5	± 0,

b. Verwendbarkeit des Brechungsindex.

Der Versuch, den Brechungsindex statt der Dichte zu benutzen, führt zu ähnlichen Ergebnissen. Aus Abb.4 ist zu ersehen, dass die Brechungsindices der Naphthene ebenfalls auf mehreren Kurven liegen. Macht man wieder die Einschränkung, dass nur die Cyclohexane im Benzin vorhanden sein sollen, so kann man mit Hilfe der entsprechend geänderten Gleichung 5 eine Bestimmung der gesättigten Kohlenwasserstoffe im Kraftstoff durchführen. Hierzu müssen Molgewicht und Brechungsindex gemessen werden.

Für die Bestimmung des Brechungsindex wurde ein Abbé-Refraktometer von Zeiss mit heizbaren Prismen verwendet. Der Messbereich dieses Instrumentes geht von n = 1,3 bis n = 1,7. Es wird eine Messgenauigkeit von $\pm$ 1 in der vierten Dezimalen erreicht. Ein grosser Vorteil dieses Gerätes ist, dass man mit sehr kleinen Stoffmengen auskommt. Für eine Messung genügen 2-3 Tropfen Kohlenwasserstoff, der zwischen die Prismen getropft wird. Noch grössere Genauigkeit erzielt man mit dem Pulfrich-Refraktometer, mit dem noch die fünfte Dezimale erfasst wird. Wichtig ist auch hier die genaueste Einhaltung der Temperatur (von 20°), weshalb durch die Prismen ständig Wasser aus einem Thermostaten geleitet wird. Zahlentafel 11 bringt die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex für verschiedene Kohlenwasserstoffe.

Zahlentafel 11.

Erniedrigung des Brechungsindex bei 1° Temperaturerhöhung

um	0,0004	bei Paraffinen
"	0,0005	" Naphthenen
"	0,0006	" Aromaten;

oder für verschiedene Siedebereiche umgerechnet:

Siedebereich	1° Temperaturerhöhung erniedrigt um
60 - 95°	0,0005
95 - 122°	0,00048
122 - 150°	0,00044
150 - 200°	0,00042

Zahlentafel 12.

Bezeichnung	n_D	Zugesetzt. Naphthen in %	Naphthengehalt aus dem n_D in %	Differenz
Heptan	1,3879	-	-	-
Cyclohexan	1,4268	100,0	-	-
I	1,4028	39,9	38,3	+ 1,6
II	1,4098	58,2	56,3	+ 1,9
III	1,4159	73,5	72,0	+ 1,5
Heptan	1,3879	-	-	-
Methylcyclohexan	1,4232	100,0	-	-
Ia	1,4158	79,5	79,0	+ 0,5
IIa	1,4118	68,2	67,7	+ 0,5
IIIa	1,4060	51,9	51,3	+ 0,6

Aus Zahlentafel 12 ist ersichtlich, dass auch der Brechungsindex zur Bestimmung des Naphthengehaltes in Mischungen mit bekannten Komponenten herangezogen werden kann. Die Arbeitsweise ist besonders dort von Vorteil, wo nur geringe Substanmengen zur Verfügung stehen.

Die Brauchbarkeit des Brechungsindex für die Untersuchung von Benzingemischen geht aus der Zahlentafel 13 hervor Die Fehler sind nicht grösser als beim Arbeiten nach der Anilinpunktsmethode. Nachdem sich herausgestellt hatte, dass Dite und Brechungsindex zur Bestimmung der gesättigten Kohlenwasserstoffe in Benzinen zwar ebensogut brauchbar wie der Anilinpunkt, aber nicht völlig frei von Nachteilen sind, wur

die Benutzung einfacher Konstanten aufgegeben und eine Verwendung kombinierter Grössen zur Erzielung besserer Ergebnisse versucht.

c. Verwendbarkeit der spezifischen Refraktion.

Eine Kombination aus Dichte, Brechungsindex und Molgewicht ist die Molekularrefraktion R_M, ein für jede Verbindung nahezu konstanter und temperaturunabhängiger Ausdruck, der sich aus den obengenannten Grössen nach der Gleichung ausrechnen lässt:

6.
$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

Hierin ist nach L o r e n z - L o r e n t z der Quotient

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

derjenige Bruchteil eines Substanzvolumens, der von den Molekeln selbst eingenommen wird (vgl. Eggert, Physikalische Chemie, 1931 S.171). Die Möglichkeit der Konstitutionsbestimmung mit Hilfe der Molekularrefraktion ist bekannt. Was von der R_M gesagt wurde, gilt auch für die spezifische Refraktion R_s.

7.
$$R_s = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

Diese besitzt gegenüber der Molekularrefraktion den Vorteil, dass sich die Ergebnisse graphisch besser auswerten lassen; deshalb wurde sie auch für die neue Methode verwandt. Außer aus den physikalischen Konstanten, der Dichte und dem Brechungsindex, lässt sich die spezifische Refraktion auch aus den Atom- und Bindungsinkrementen errechnen. V l u g h t e r ,

Zahlentafel 13.

Bezeichnung	n_D	Molgew.	Zugesetzt. Naphth. in %	Tatsächl. Naphthengehalt in %	Naph.-thengehalt aus n_D errechn. in %	Differenz
Fliegerbenzin Siedekennz.110°	1,4032	97	-	-	47,2	-
Cyclohexan	1,4265	84	-	100	-	-
A	1,4130	92	39,4	68,0	74,5	- 6,5
B	1,4171	89	58,9	78,3	83,0	- 4,7
C	1,4201	87	72,6	85,6	88,6	- 3,0
Normalbenzin	1,3897	92	-	-	19,9	-
Cyclohexan	1,4268	84	-	100	-	-
A_1	1,3964	91	17,0	33,5	37,1	- 3,6
B_1	1,4034	89	37,2	52,5	53,5	- 1,0
C_1	1,4118	87	59,9	67,9	71,4	- 3,5
D_1	1,4190	85	79,7	83,7	85,9	- 2,2
Benzinfraktion 110-120°	1,4098	109	-	-	49,0	-
Methylcyclohexan	1,4232	98	-	100	-	-
a	1,4148	105	37,0	67,1	70,2	- 3,1
b	1,4172	103	55,7	77,4	79,5	- 2,1
c	1,4200	101	74,8	87,2	89,3	- 2,1
Benzinfraktion 120-130°	1,4119	113	-	-	50,0	
Dimethylcyclohexan	1,4267	112	-	100	-	
a_1	1,4152	113	23,12	61,6	62,0	- 0,4
b_1	1,4179	113	38,7	69,4	71,2	- 1,8
c_1	1,4197	112	51,7	75,8	77,4	- 1,6
d_1	1,4229	112	72,0	86,0	88,8	- 2,8

W a t e r m a n und van W e s t e n [15] benutzten die spezifische Refraktion bereits zur Analyse von Schmierölfraktionen, wobei sie von den Kurven in Abb.6 ausgingen, die die aus den Inkrementen errechneten spezifischen Refraktionen der Paraffine und Napthene in Abhängigkeit von ihrem Molgewicht zeigt. Lässt man in dieser Abbildung alle Werte weg, die nicht im Siedebereich leichter Kraftstoffe liegen, so kommt man zur Abb.7.

Die spezifischen Refraktionen der monocyclischen Napthene liegen danach alle auf einer Parallelen zur Abszisse, die der Paraffine auf einer Kurve, die sich mit steigendem Molgewicht der Naphthenkurve asymptotisch nähert. Isoverbindungen zeigen in beiden Fällen dieselbe Refraktion wie die n-Kohlenwasserstoffe. Um die Übereinstimmung der theoretischen mit den praktischen Werten zu zeigen, wurden von einer Reihe gesättigter Kohlenwasserstoffe die Refraktionen aus den dem Fachschriftentum entnommenen Dichten und Brechungsindices errechnet.

Wenn man bedenkt, dass die Messungen mit mehr oder weniger reinen Substanzen vorgenommen wurden, so muss man die Übereinstimmung als gut bezeichnen.

Eine weitere Voraussetzung für die Verwendbarkeit der spezifischen Refraktion ist ihre Additivität, d.h. man muss die Refraktion eines Gemisches bei bekanntem Prozentgehalt aus den Refraktionen der Komponenten berechnen können. Diese Additivität ist schon von anderer Seite bewiesen worden und soll im folgenden an einigen Beispielen gezeigt werden (Abb.8 und 9).

Durchführung der Bestimmung.

Nach Entfernung der Ungesättigten und Aromaten werden die drei Konstanten: Dichte, Brechungsindex und Molgewicht nach der oben angegebenen Vorschrift gemessen. Die

Zahlentafel 14.

Kohlenwasserstoffe Paraffine	Refraktion praktisch	Fachschriftentum	
Pentane			
i-Pentan	0,3514	B.	28
	0,3517	L.B.	31
Hexane	0,3469		"
n-Hexan	0,3451		
	0,3470	B.	28
i-Hexan	0,3454		"
2-2-Dimethylbutan	0,3469		"
Heptane			
n-Heptan	0,3450	L.B.	31
	0,3447		"
	0,3450		"
2-Methylhexan	0,3453		"
3-Methylhexan	0,3440		"
2-2-Dimethylpentan	0,3457		"
2-4-Dimethylpentan	0,3453		"
Oktane			
n-Oktan	0,3433	B.	28
	0,3435	L.B.	31
i-Oktan	0,3421	B.	28
Di-isobutyl	0,3423		"
Nonane			
n.Nonan	0,3408		"
4-Aethylheptan	0,2968		"
2-4-Dimethylheptan	0,3406		"
Dekane			
2-6-Dimethyloktan	0,3395		
Naphthene			
Cyclopentan	0,3275	B,	22
Cyclohexan	0,3295		"
	0,3288		"
	0,3289		"
	0,3293	L.B.	31

Kohlenwasserstoffe Naphthene	Refraktion praktisch	Fachschriftentum
Methylcyclopentan	0,3299	B. 30
	0,3304	B. 22
	0,3308	"
	0,3308	"
Methylcyclohexan	0,3290	B. 30
	0,3310	L.B. 31
	0,3302	B. 22
1-2-Dimethylcyclopentan	0,3307	"
1-3- " "	0,3311	"
Äthylcyclohexan	0,3312	B. 30
1-2-Dimethylcyclohexan	0,3308	"
1-4- " "	0,3306	B. 22
1-Methyl-3-Äthylcyclopentan	0,3308	"
1-2-4-Trimethylcyclopentan	0,3315	B. 30
1-Methyl-3-Äthylcyclohexan	0,3305	B. 22

L.B. = Landolt-Börnstein-Roth.

B. = Beilstein.

Zahlentafel 15.

Refraktion aus den Inkrementen für die D-Linie errechnet:

Pentan	0,3508
Hexan	0,3473
Heptan	0,3448
Oktan	0,3429
Nonan	0,3415
Dekan	0,3403
Cyclopentan	0,3295
Cyclohexan	0,3295
Methylcyclohexan	0,3295

Bestimmung der Dichte und des Brechungsindex wird bei 20° durchgeführt. Da die spezifische Refraktion ein temperatur-

unabhängiger Ausdruck ist, wäre das nicht unbedingt erforderlich. Man muss nur beide Konstanten bei der gleichen Temperatur messen.

Berechnung:

Mit Hilfe der Dichte, des Brechungsindex und des Molgewichtes sowie der Kurven in Abb.8 lässt sich der Anteil der Naphthene am Benzin bestimmen. Aus der Dichte und dem Brechungsindex wird die spezifische Refraktion berechnet. Aus Abb.8 liest man die zu dem gemessenen Molgewicht gehörenden Refraktionen der reinen Naphthene und Paraffine ab. Mit diesen drei Refraktionswerten wird der Prozentgehalt der Naphthene nach folgender Gleichung berechnet:

8. $$\% \text{ Naphthen} = \frac{(R_{s1} - R_{s\,3}) \cdot 100}{R_{s1} - R_{s\,2}}$$

$R_{s\,1}$ = spez.Refr.der reinen Paraffine (aus der Kurve)
$R_{s\,2}$ = " " " " Naphthene (" " ")
$R_{s\,3}$ = " " des entaromatisierten Benzins.

Die Brauchbarkeit der neuen Arbeitsweise wurde auch diesmal an einigen Mischungen nachgeprüft. Zahlentafel 16 bringt wieder die Mischung aus synthetischem n-Heptan und reinem Cyclohexan. Die auftretenden Fehler sind kleiner als die der Anilinpunktsmethode.

Zahlentafel 16.

Bezeichnung	Spez. Refraktion R_s	Tatsächl. Gehalt an Naphthen in %	Naphthengehalt aus R_s in %	Differenz
Heptan	0,3451	-	-	-
Cyclohexan	0,3296	100	100	-
I	0,3380	44,8	44,5	+ 0,3
II	0,3351	63,4	63,4	± 0,0
III	0,3330	77,7	77,1	+ 0,6
Methylcyclohexan	0,3313	100	-	-
Ia	0,3338	81,2	82,5	- 1,3
IIa	0,3353	70,5	71,0	- 0,5
IIIa	0,3374	54,1	55,8	- 1,7

Bei den Mischungsreihen mit Methyl- und Dimethylcyclohexan stellte sich heraus, dass die spezifischen Refraktionen der beiden Naphthene trotz der erfolgten Reinigung(s.S.10) über dem aus den Atominkrementen errechneten Wert lagen. Ausserdem waren die Fehler, die in den Mischungen mit den beiden Naphthenen auftraten, beträchtlich (Tafel 17). Da Kohlenwasserstoffe in manchen Fällen Verunreinigungen sehr hartnäckig festhalten, lag die Vermutung nahe, dass die betr. Naphthene durch Paraffine verunreinigt seien. Sie wurden deshalb einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Die Destillation wurde in einem Kolben vorgenommen, an den eine Kolonne angeschmolzen war. Der Durchmesser der Kolonne, die mit Glasperlen 22 cm hoch gefüllt war, betrug 2 cm. Die benutzte Brühl-Vorlage gestattete ein Wechseln des Auffanggefässes ohne Unterbrechung des Vakuums. Das Methylcyclohexan ging innerhalb sehr enger Siedegrenzen über. Vier Fraktionen wurden gewonnen, von denen die zweite für die Messungen benutzt wurde. Sie ging bei folgenden Temperaturen und Drücken über:

p	t
263,3 mm	66,7°
262,9 mm	66,6°

Nachstehende Tafel bringt die Änderung der physikalischen Daten:

	$d_4^{20°}$		$n_D^{20°}$	
	vor Destillation	nach	vor Destillation	nach
Methylcyclohexan	0,7689	0,7694	1,4232	1,4233

In Abb.10 ist der log p gegen $\frac{1}{T}$ für drei verschiedene Temperaturen aufgetragen. Die drei Punkte liegen ziemlich gut auf einer Geraden, woraus hervorgeht, dass das Methylcyclohexan nicht sehr verunreinigt sein kann. Die aus diesen Werten berechnete Verdampfungswärme liegt bei ca. 9000 cal.

Das Dimethylcyclohexan wurde ähnlich behandelt. Die Werte änderten sich folgendermassen:

	$d_4^{20^\circ}$		$n_D^{20^\circ}$	
	vor Destillation	nach	vor Destillation	nach
Dimethylcyclohexan	0,7740	0,7742	1,4267	1,4271

Daraus ergibt sich eine Änderung der spezifischen Refraktion von 0,3315 vor der Reinigung auf 0,3317 nach der Reinigung. Um eine noch grössere Sicherheit für die Reinheit der Substanz zu haben, wurde der Schmelzpunkt des Methylcyclohexans geprüft. Etwa 1/2 ccm Flüssigkeit wurde eingeschmolzen und in einem für diese Zwecke geeigneten Aluminiumblock mit Hilfe von flüssiger Luft abgekühlt. Bis -156° war das Methylcyclohexan noch zähflüssig, um bei -160° plötzlich zu erstarren. Beim langsamen Erwärmen begann die Substanz bei $-142,5^\circ$ zu schmelzen und war bei $-140,5^\circ$ vollkommen flüssig. Die im Fachschriftentum angegebenen Werte für den Schmelzpunkt sind: -143°, -148°(Chemiker Kal.) und -147,5 (Beilstein). Da der Schmelzpunkt sogar noch höher liegt als der höchste in der Literatur angegebene Wert, muss das Naphthen als rein angesehen werden.

Zahlentafel 17.

Bezeichnung	Spez. Refrakt. R_s	Geh. an Naphth. in %	Naphth. gehalt aus R_s in %	Differenz
Heptan	0,3451	-	-	-
Methylcyclohexan	0,3313	100	88,5	-
Ia	0,3338	81,2	71,9	+ 9,3
IIa	0,3353	70,5	62,1	+ 8,4
IIIa	0,3374	54,1	48,4	+ 5,7

Aus diesen Messungen ergeben sich folgende Schlussfolgerungen. Wo sich die direkte Messung der spezifischen Refraktio durchführen lässt, wird man ihr Ergebnis dem aus den Atomre fraktionen errechneten vorziehen (Abb. 11). Für alle unbekan ten Gemische kann die direkte Bestimmung auf dem Wege über

Zahlentafel 18.

Bezeichnung	Spez. Refrakt. R_s	Mol-gew.	Zuges. Naphth. in %	Tats. Naphth.gehalt in %	Napth. gehalt aus R_s errechn. in %	Differenz
Fliegerbenzin	0,3372	97	-	-	54,5	-
Cyclohexan	0,3293	84	100	100	-	-
A	0,3344	91	40,1	72,7	73,7	- 1,0
B	0,3325	89	59,5	84,7	85,7	- 1,0
C	0,3313	87	73,8	88,1	92,2	- 4,1
Normalbenzin	0,3412	92	-	-	29,9	-
Cyclohexan	0,3295	84	100	100	-	-
A_1	0,3394	91	17,8	42,4	42,4	± 0,0
B_1	0,3365	89	40,0	57,9	61,1	- 2,2
C_1	0,3338	87	62,7	73,9	77,2	- 3,3
D_1	0,3316	85	81,9	87,3	89,5	- 2,2
Benzinfrakt. 110-120°	0,3370	109	-	-	52,0	-
Methylcyclo-hexan	0,3313	98	100	100	-	-
a	0,3349	105	38,1	70,3	70,0	+ 0,3
b	0,3338	103	57,1	79,4	78,5	+ 0,9
c	0,3329	101	76,2	88,5	84,9	+ 3,6
Benzinfrakt. 120-130°	0,3368	113	-	-	51,7	-
Dimethylcyclo-hexan	0,3315	112	100	100	-	-
a_1	0,3355	113	23,9	63,2	63,3	- 0,1
b_1	0,3349	113	40,1	71,1	68,7	+ 2,4
c_1	0,3341	112	52,7	77,1	75,6	+ 1,5
d_1	0,3331	112	74,0	87,4	83,4	+ 4,0

die Atominkremente benutzt werden. Diese gehen ja letzten Endes ebenfalls auf praktische Messungen zurück.

Zahlentafel 18 bringt vier Mischungsreihen der Benzine bzw. Benzinfraktionen mit Cycloparaffinen. Der Naphthengehalt der zugemischten Benzine wurde ähnlich wie bei der Anilinpunktsmethode mit Hilfe der spezifischen Refraktion bestimmt. Der dabei gefundene Prozentsatz an Naphthenen wurde bei der Berechnung des Naphthengehaltes der Mischungen in Rechnung gesetzt. Stellt man die Naphthengehalte der zugemischten Benzine zusammen (Tafel 19), wie sie nach den verschiedenen Methoden erhalten werden, so zeigt sich bei den physikalischen Methoden eine genügende Übereinstimmung. Eine Ausnahme bildet das Normalbenzin, bei dem sich das Ergebnis der Brechungsindexmethode von der Refraktionsmethode um 10% unterscheidet; das ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass das benutzte Normalbenzin in seinem naphthenischen Anteil von der gewöhnlichen Zusammensetzung stark abwich, wobei, wie schon angedeutet (S.20), die Brechungsindexmethode versagt. Der Unterschied ist aber nicht einmal so ungewöhnlich gross. Wie aus Spalte 1 und 2 in Tafel 19 ersichtlich ist, erhält man mit der Anilinpunktsmethode bis zu 12% Fehler, je nachdem welche Koeffizienten benutzt werden. So unbefriedigend solche Abweichungen sind, so muss immerhin zugestanden werden, dass sie bei zwei verschiedenen Methoden schon auftreten können. Die gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass die Refraktionsmethode von den in dieser Arbeit untersuchten Arbeitsweisen die vergleichsweise besten Werte liefert.

Zahlentafel 19.

Bezeichnung	1	2	3	4	5
Fliegerbenzin	49,3	61,2	49,2	47,2	54.5
Normalbenzin	29,8	38,7	23,1	19,9	29.9
Benzin 110-120°	36,7	45,0	50,5	49,0	52.0
Benzin 120-130°	48,4	54,4	51,6	50,0	51,7

1 A.P.-Methode mit alten Koeffizienten
2 " " " neuen "
3 Dichtemethode
4 Brechungsindexmethode
5 Refraktionsmethode

V.

Zusammenfassung.

An mehreren Mischungsreihen aus reinen Paraffinen, Benzinen und Benzinfraktionen mit Naphthenkohlenwasserstoffen wurden vergleichende Bestimmungen des Naphthengehaltes nach verschiedenen Methoden durchgeführt.

Als erste wurde die auf empirischer Grundlage beruhende A n i l i n p u n k t s m e t h o d e einer Prüfung unterzogen. Dabei wurde festgestellt, dass man unter bestimmten Voraussetzungen einigermassen brauchbare Werte erhält. Die Methode besitzt aber grosse Nachteile, die sie für eine genaue und sichere Bestimmung der Naphthenkohlenwasserstoffe in Benzinen als ungeeignet erscheinen lässt.

Auf der Suche nach einer besseren, theoretisch begründbaren Arbeitsweise wurden D i c h t e und B r e c h u n g s i n d e x untersucht, die sich zwar als brauchbar, aber noch nicht als fehlerfrei und sicher genug erwiesen.

Die s p e z i f i s c h e R e f r a k t i o n , die zum Schluss überprüft wurde, lieferte genauere Ergebnisse als die anderen Methoden.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem sehr verehrten Lehrer, dem Leiter des Institutes für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin,

Herrn Dr. phil. habil. R. H e i n z e , für die mir im Verlauf dieser Arbeit durch ihn zuteil gewordenen wertvollen Anregungen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Fachschriftentumverzeichnis

1. Zelinsky: Berichte d.deutsch.chem.Ges. 44; 3121 (1911).
2. Tausz und Peter: Centralbl.f.Bakter.u.Infektionskrankh.II.Bd.49;Nr.22-25 (1919).
3. Tizard und Marshall: Society of Chemical Industrie 40 I; 20 T (1921).
4. Danaila, Jonescu und Verona: Bulletin de Chimie pure et appliquée (Soc.roum.des Sciences de Bucarest) 35; Nr.1-6 (1932).
5. Ormandy und Craven: Journ. J.P.T. 10, 101 (1924).
6. Schaarschmidt, Hofmeier und Leist: Angew. Chemie 43; 954 (1930).
7. Riesenfeld und Bandte: Auto-Technik 16; 7 (1927).
8. Sachanen und Wirabianz: Petroleum 25; 867-892 (1929).
9. Sachanen und Wirabianz: Erdöl u. Teer 9; 170-172, 187-189, 202-203, 220-222 (1933).
10. Griffith und Hollings: Journ.Inst.Petr.Techn.19; 701-712 (1933).
11. Erskin: Jnd. Eng. Chem.18; 694-698 (1
12. Carpenter: Journ.J.P.T.14; 446 (1928).
13. Minter: Nat.Petr.News 25; 8,25-27(193
14. Shuse: Petr.Jnd.Azerbeidsch.12; 88-98 (1930).
15. Vlughter, Waterman und van Westen: Chem.Weekbl.29;226-232 (1932)

Lebenslauf.

Am 26. August 1912 wurde ich als Sohn des Bergmannes Viktor Golembiewski in Horst i/Westf. geboren. Von 1919 bis 1922 besuchte ich das Königstädtische Gymnasium, von 1922 bis 1931 das Königstädtische Realgymnasium in Berlin, wo ich Ostern 1931 die Reifeprüfung bestand. Danach begann ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin mit dem Chemie-Studium. Im Wintersemester 1932/33 legte ich das erste Verbandsexamen ab, im Wintersemester 1933/34 das zweite. Zur Ausführung des experimentellen Teils meiner Doktorarbeit arbeitete ich von 1934 bis 1935 am Institut für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren

Dr. Baumgarten, Prof. Bodenstein, Prof. Eggert, Prof. Gehrke, Prof. Hahn, Prof. Köhler, Prof. Koppel, Prof. Leuchs, Prof. Heinrich Maier, Prof. Nernst, Prof. Schlenk, Prof. Spranger, Prof. Tiede, Prof. Traube, Prof. Westphal denen ich an dieser Stelle ergebenst danke.

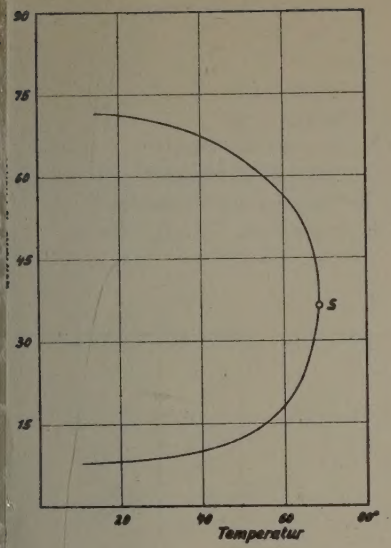

Abb. 1 Beispiel einer Mischungslücke
(Phenol - Wasser)

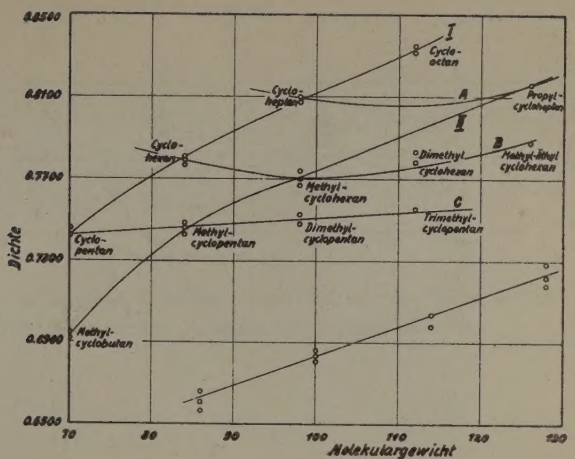

Abb. 2 Dichte - Molekulargewichtsabhängigkeit der Paraffine und Naphtene.

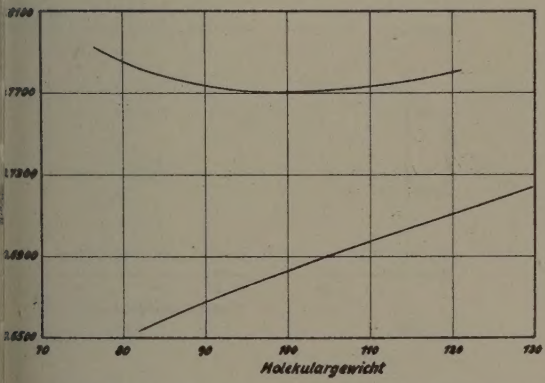

Abb. 3 Dichte - Molekulargewichtsabhängigkeit der Paraffine und Cyclohexane.

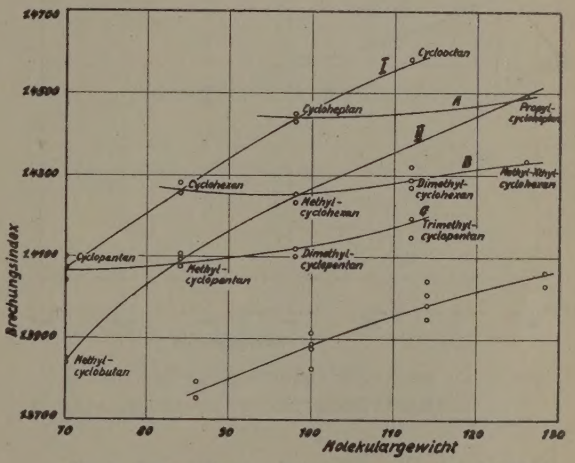

Abb. 4 Brechungsindex - Molekulargewichtsabhängigkeit der Paraffine und Naphtene.

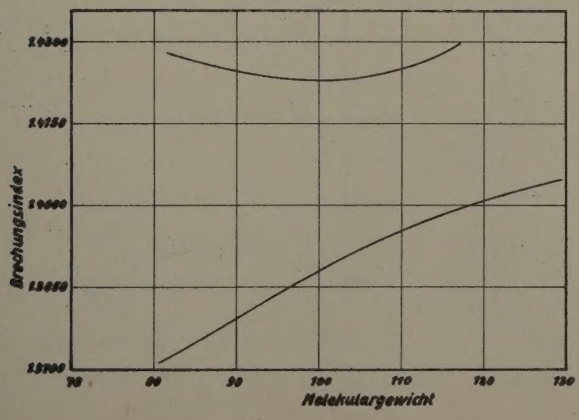

Abb. 5 Brechungsindex - Molekulargewichtsabhängigkeit der Paraffine und Cyclohexane.

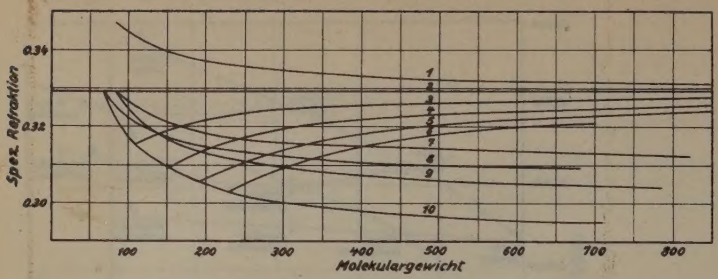

Abb. 6 Abhängigkeit der Spezifischen Refraktion der Paraffine und Naphtene vom Molekulargewicht nach Vlughter, Waterman und van Westen.

1. Paraffine
2. Monocyclische Naphtene
3. Dicyclische "
4. Tricyclische "
5. Tetracyclische "
6. Pentacyclische "
7. Cyclohexylverbindungen
8. Cyclopentylverbindungen
9. Polycyclische 6-Ringnaphtene
10. Polycyclische 5-Ringnaphtene

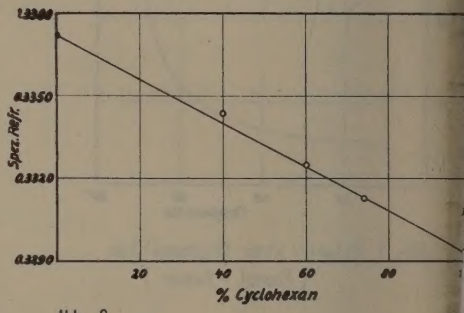

Abb. 8

Additivität der spezifischen Refraktion

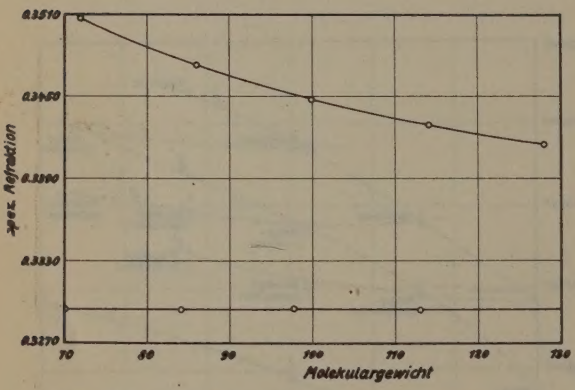

Abb. 7 Die spezifischen Refraktionen der Paraffine und Naphtene in Abhängigkeit von ihrem Molekulargewicht.

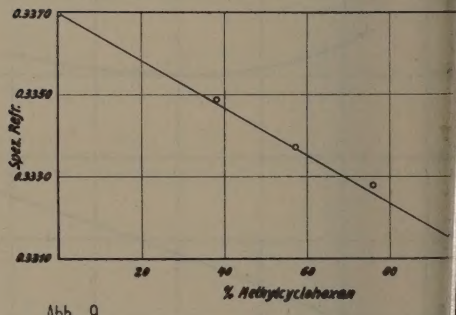

Abb. 9

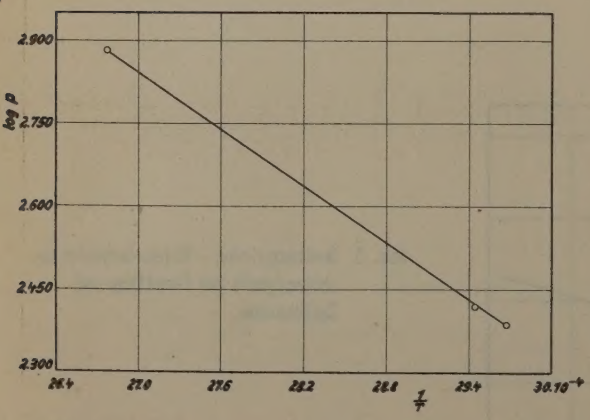

Abb. 10

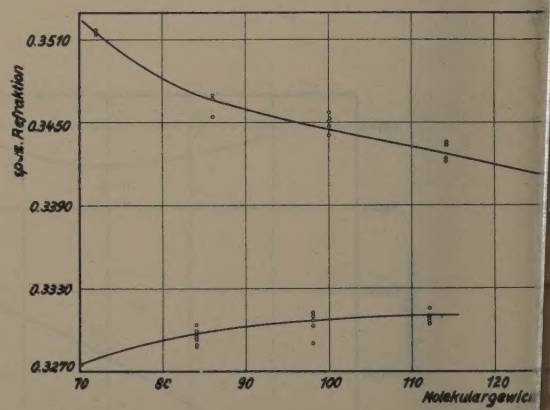

Abb. 11 Die spezifischen Refraktionen der Paraffine Naphtene in Abhängigkeit von ihrem Molekula (nach Tafel 14).